熱力学カップリングのある系の散逸関数

AUTHOR(S):

高山, 光男

物性研究 51－4 (1989－1)

熱力学カップリングのある系の散逸関数

東邦大・薬　　高山光男

(1988年 11月10日 受理)

要旨

同じ環境系中で不可逆的に作動するピストン-シリンダー系１と２の熱力学カップリングを考察した。このモデル系における coupling過程と coupled過程のための線形現象論式を仮定し、各過程の散逸関数を定式化した。更に、熱力学カップリングの基本となる因果関係を現象論的な形式で提出した。

１．序

生体系における能動輸送や筋収縮は化学エネルギーの有効利用によって起こり、これらはしばしば coupled過程と呼ばれる。 coupled過程は他の熱力学的に自発的に進む不可逆過程によって駆動され、それ自身では決して進むことができない。 coupled過程を駆動する不可逆過程は coupling過程と呼ばれ、それ自身が独立に進むときには線形現象論式と正の散逸関数σ(またはエントロピー生成速度)によって次のように表すことができる。

$$J_\alpha = \Sigma_\beta L_{\alpha\beta} X_\beta, \qquad (\alpha,\beta=1,2,3,\ldots), \tag{1.1}$$

$$\sigma = \Sigma_\alpha J_\alpha X_\alpha \geqq 0. \tag{1.2}$$

ここで J_α, $L_{\alpha\beta}$, そして X_β はそれぞれ熱力学的流れ、現象論係数、そして熱力学的力を表している。一方で、能動輸送のような coupled過程は負の散逸関数 $J_\alpha X_\alpha<0$ によって定義されることがある。[1] これは Prigogine のいう負のエントロピー生成に対応している。[2] しかし、そのような負の散逸関数を与える力と流れの組合わせは作為的なように思われる。すなわち、負の散逸関数の構成は見かけ上のことであり、力と流れの

間の正常な因果関係に従えば coupled過程も正の散逸関数で記述されるにちがいない。

本論文では、熱力学カップリングのある系の散逸関数を得るために熱力学カップリングの特徴を示すモデル系を考察する。ここでのモデル系の coupling過程とcoupled過程を記述するため線形現象論式を仮定し、更に熱力学カップリングの機構に関連する因果関係を現象論的な形式で提出する。また、線形現象論式における力と流れの間の正常な因果関係を考慮して coupled過程のための正の散逸関数を定式化する。最後に、熱力学カップリングのあるここでの系の散逸関数を得る。

2．モデル設定

温度 T^e、圧力 P^e の無限に大きな環境系 Σ^e (すなわち、$dT^e=0$, $dP^e=0$) の中に置かれた円筒形のピストン-シリンダー系を考える。その中には温度 T、圧力 P、体積 V の気体が閉鎖系として封じられている。その系は環境系と熱平衡にある($T=T^e$)。断面積 A のピストンは深さ L のシリンダー中を移動できるが、シリンダーからは外れないように作られていて、最大容積では環境系との間に圧力差 $P>P^e$ があってもピストンは静止したままとなる。さらに、ピストンとシリンダーとの間の摩擦の影響を簡単化するために、これらの間には粘性係数の与えられた潤滑油が塗られているとする。

上に与えたようなピストン-シリンダー系１と２を考える。系１は力学的非平衡状態($P_1>P^e$)にあって、最大容積に達していないので自発的に膨張する可能性をもつ。一方系２は $P_2>P^e$ の状態にあるが、すでに最大容積に達しているためそれ以上の膨張は不可能である。また、系２はそれ自身で力学的平衡状態にあり、かつ $P_2>P^e$ の条件のために自発的に圧縮過程が進む可能性はない。しかし、外部から力学的な作用を加えれば圧縮することができる。以下では、系１の自発的な膨張を利用して系２の圧縮過程を進めることを考える。

3．独立過程におけるエネルギー散逸

Coupling過程の生じる系の特徴はそれ自身非平衡状態にあることである。上に設定したモデルでは、環境系と力学的非平衡にあるピストン-シリンダー系１が coupling過程として自発的に膨張する可能性をもつ。この場合に、ピストン-シリンダー系１とその環境系を含む一つの複合系をいわゆる coupling系１，Σ_{c1}，として定義することができる。ところで、coupling系１における自発的な膨張がそれ自身で独立に起こるとき、そ

の独立過程は Helmholtzの自由エネルギー F を用いて以下のように記述することができる。

平衡熱力学より Helmholtzの自由エネルギー F は次のようである。

$$F = U - TS. \tag{3.1}$$

ここで、U と S はそれぞれ内部エネルギーとエントロピーを表している。内部エネルギーの微分形式は熱 Q と仕事 W を用いて次のように表すことができる。

$$dU = dQ + dW. \tag{3.2}$$

ここでの系では膨張仕事が主な過程であるから、上の式に対して次の二つの関係を使うことができる。

$$dW = - P\ dV, \tag{3.3}$$

$$dQ = T\ d_eS. \tag{3.4}$$

ここで、d_eS は平衡系におけるエントロピー変化でエントロピー流れと呼ばれる。こうして(3.2)式は次のようになる。

$$dU = T\ d_eS - P\ dV. \tag{3.5}$$

ところで、coupling系1の自由エネルギー F_{c1} はピストン-シリンダー系1における値 F_1 と環境系における値 F^e との和で与えることができる。すなわち

$$\begin{aligned} F_{c1} &= F_1 + F^e \\ &= (U_1 - T_1S_1) + (U^e - T^eS^e). \end{aligned} \tag{3.6}$$

この式の微分形は、(3.5)式を用い次のように与えることができる。

$$dF_{c1} = dU_1 - T_1dS_1 - S_1dT_1 + dU^e - T^edS^e - S^edT^e$$
$$= -(S_1dT_1 + P_1dV_1) - (S^edT^e + P^edV^e). \quad (3.7)$$

この式に $dV_1=-dV^e>0$、$T_1=T^e$、$dT^e=0$ を用いれば次を得る。

$$dF_{c1} = -(P_1 - P^e)dV_1 \leqq 0. \quad (3.8)$$

すなわち最初に与えた条件 $P_1>P^e$ より、自発的な膨張過程は Helmholtz自由エネルギー F_{c1} の減少で特徴づけることができる。この減少は自由エネルギーの散逸 θ_1に等しい。

$$\theta_1 = -\int dF_{c1} \geqq 0. \quad (3.9)$$

ここで、不等号は不可逆過程を、等号は可逆過程を表している。

以上の議論を非平衡熱力学の枠内で扱うために、まず次の現象論式を仮定する。

$$dV_1/dt = A_1\ dL_1/dt = K_{11}(P_1 - P^e). \quad (3.10)$$

ここで、A_1 はピストンの断面積を表すので dL_1/dt はピストンのシリンダー中での一次元運動速度を表している。また、K_{11} はここでの現象論係数を表している。線形の現象論式(3.10)は、粘性流体中を運動する物体に働く力に関するストークスの法則[3]からの類似としてここで初めて導入したものである。この式をストークスの法則と比較すると、係数 K_{11} は粘性係数の逆数に比例する量であることがわかる。現象論式(3.10) を(3.8)と(3.9)式に用いればここでの 独立過程の散逸関数 ϕ_1 は次のように与えることができる。

$$\phi_1 = d\theta_1/dt = (P_1 - P^e)dV_1/dt$$
$$= K_{11}(P_1 - P^e)^2 \geqq 0. \quad (3.11)$$

これは、それ自身で自発的に進む通常の不可逆過程の散逸関数に他ならない。

４．Coupled過程 (1): 負の散逸関数による定義[1,2]

従来の考えに従えば、[1,2] coupled過程の散逸関数は次のようにして定義される。ここで考えているピストン-シリンダー系２とその環境系とから成るいわゆる coupled 系２，Σ_{c2}，の Helmholtzの自由エネルギー F_{c2} の微分形は、前項におけるのと同様の考えにより次のように与えることができる。

$$dF_{c2} = -(P_2 - P^e)dV_2, \qquad (dV_2 < 0). \tag{4.1}$$

ここでの系では、条件 $P_2 > P^e$ より F_{c2} は増大する。このときの散逸関数は、形式的には次のように負値をもつように与えることができる。

$$\Psi_2 = - dF_{c2}/dt = (P_2 - P^e)dV_2/dt < 0. \tag{4.2}$$

この散逸関数は圧力差 $(P_2 - P^e) > 0$ と速度 $dV_2/dt < 0$ との構成式と見ることができるが、このような組合わせは駆動力とそれに共役な流れとの間の因果関係の立場からは否定されるべきである。なぜなら、$(P_2 - P^e) > 0$ の力が圧縮過程 $dV_2/dt < 0$ を駆動する可能性はほとんどないからである。このような見掛けの負の散逸関数の構成を避けるにはcoupled過程をひき起こす原因とその機構をよく理解しなければならない。以下では、ピストン-シリンダー系１の膨張を利用してピストン-シリンダー系２の圧縮過程を駆動する機構について議論し、ここでの coupled過程の散逸関数を定式化する。

５．Coupled過程 (2): 力と流れの因果関係を考慮した散逸関数の定式化

Coupling過程が coupled過程を駆動するにはそのための機構が必要である。この機構が熱力学カップリングのための因果関係を与えることになる。

まず、ピストン-シリンダー系２の圧縮過程を可能にする外力 F_eを考える。この力は系２にとっては外部圧 P_e として作用する。この外部圧は coupling過程から生じるものと考えることができるが、その因果関係を議論する前にまず外部圧 P_e の関数としてcoupled過程の現象論式と散逸関数を定式化する。

Coupled系２にとって、環境系の圧力 P^e とは別に外部圧 P_e がピストンに作用するときの Helmholtz自由エネルギーの微分形は、(4.1)式の代わりに次のように与えるこ

とができるであろう。

$$dF_{c2} = -(P_2 - P^e - P_e)dV_2$$
$$= (P_e - P^e - P_2)dV_2, \qquad (dV_2 < 0). \tag{5.1}$$

同様にして散逸関数も次のように与えることができる。

$$\Psi_2 = -(P_e - P^e - P_2)dV_2/dt. \tag{5.2}$$

この場合には(4.2)式とは異なり、条件 $P_2 > P^e$ の他に外部圧 P_e も加わるので必ずしも負の散逸関数が生じることはない。いま、我々は coupled過程に対する現象論式を次のように仮定する。

$$-dV_2/dt = K_{22}(P_e - P^e - P_2). \tag{5.3}$$

ここで、係数 K_{22} は(3.10)式で仮定した係数 K_{11} と同じ意味をもち、粘性係数の逆数に比例する量である。この式を(5.2)式に用いれば、ここでの coupled過程の散逸関数が得られる。すなわち

$$\Psi_2 = K_{22}(P_e - P^e - P_2)^2 \geqq 0. \tag{5.4}$$

ここで、現象論式(5.3)において駆動力 $(P_e - P^e - P_2) > 0$ が圧縮過程 $dV_2/dt < 0$ を生じさせることを考えれば $K_{22} > 0$ となることから、不等号の向きは明らかである。これは正常な因果関係である。次には熱力学カップリングの機構と関連する因果関係を考える。

ここで考えている系では、coupling過程を原因として外部圧 P_e が発生すると考えることができるが、そのような機構は様々であるに違いない。ここでは議論を進めるために、coupling過程のための駆動力 $(P_1 - P^e)$ が系2のピストンに作用する外部圧 P_e を発生するものと考えよう。この要請は次のような現象論的な定式化に導く。

$$P_e = \kappa_{21}(P_1 - P^e). \tag{5.5}$$

ここで、κ_{21} は熱力学カップリングの機構に直接関係する係数として導入したが、その物理的意味はまだ明らかでない。この式は熱力学カップリングのための基本的な因果関係と考えられる。係数 κ_{21} は、ピストン１とピストン２をどのように結合するかによって決まるだろう。もし剛体棒で直接結合させれば $\kappa_{21}=1$ とおけるかもしれないし、また或る機械の作動によって結合させれば κ_{21} はエネルギー変換の効率と関係づけられるかもしれない。どのような機構であれ、(5.5)式は一般的な形であるように思われる。この式を(5.3)式と(5.4)式に用いれば、ここでの coupled過程の現象論式と散逸関数はそれぞれ次のように与えることができる。

$$-dV_2/dt = K_{22}[\kappa_{21}(P_1 - P^e) + (P^e - P_2)], \qquad (P_1>P^e,\ P_2>P^e), \tag{5.6}$$

$$\Psi_2 = K_{22}[\kappa_{21}(P_1 - P^e) + (P^e - P_2)]^2 \geqq 0. \tag{5.7}$$

駆動力とそれに共役な流れとの間の正常な因果関係を考慮したここでの方法では、負の散逸関数が構成されることは決してない。

６．熱力学カップリングのある系の散逸関数 Ψ^*

(5.7)式における coupled過程の散逸関数 Ψ_2 は 独立過程の駆動力 $(P_1 - P^e)$ の関数として与えられているが、これは coupling過程の散逸関数 Ψ_1までは含んでいない。熱力学カップリングのある系の散逸関数 Ψ^* は、これら散逸関数の和で与えられるであろうが、しかしcoupling系１における不可逆過程は一般に熱力学カップリングの影響を受けるであろうから単純に(3.12)式を使うわけには行かない。ここではまず、熱力学カップリングのあるときの coupling過程の散逸関数を定式化する。

もし系１のピストンと系２のピストンを剛体棒で直接結合すれば、coupling過程の速度dV_1/dt は coupled過程の速度 $-dV_2/dt$ に等しいと置くことができよう。すなわち、(5.6)式より次のように与えることができる。

$$dV_1/dt = -dV_2/dt = K_{22}[\kappa_{21}(P_1 - P^e) + (P^e - P_2)]. \tag{6.1}$$

このような速度は、ピストン-シリンダー系1に次のような抵抗力 τ_1(厳密には粘性による応力テンソル)を生じさせるであろう。

$$\begin{aligned}\tau_1 &= K_{11}^{-1}\ dV_1/dt \\ &= K_{11}^{-1}\ K_{22}[\kappa_{21}(P_1 - P^e) + (P^e - P_2)].\end{aligned} \tag{6.2}$$

この式は先に仮定した現象論式(3.10)の圧力差を抵抗力 τ_1で置き換え、さらにそれを書き換えた形で、まさにストークスの法則に対応する。このときの散逸関数 Ψ_1 は次のように与えられるであろう。

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \tau_1\ dV_1/dt = K_{11}^{-1}(dV_1/dt)^2 \\ &= K_{11}^{-1}\ K_{22}^2[\kappa_{21}(P_1 - P^e) + (P^e - P_2)]^2 \geqq 0.\end{aligned} \tag{6.3}$$

これより、熱力学カップリングのある系の散逸関数は次のように与えることができる。

$$\begin{aligned}\Psi^* &= \Psi_1 + \Psi_2 \\ &= (K_{22}/K_{11} + 1)\ K_{22}[\kappa_{21}(P_1 - P^e) + (P^e - P_2)]^2 \geqq 0.\end{aligned} \tag{6.4}$$

以上に示したように、熱力学カップリングのある系の散逸関数は coupling系の関数 Ψ_1 と coupled系の関数 Ψ_2 との和で与えられるが、各々の関数は正かまたはゼロでなければならない。すなわち

$$\Psi^* = \Psi_1 + \Psi_2 \geqq 0, \qquad (\Psi_1 \geqq 0,\ \Psi_2 \geqq 0). \tag{6.5}$$

但し、Ψ_1 はそれ自身で自発的に進む独立過程の散逸関数 ϕ_1 とは一般に異なることに注意すべきである。

7．まとめ

能動輸送のような coupled過程は線形の非平衡熱力学で取り扱われることがある。[4]そのような場合、カップリングの機構は(1.1)式の現象論係数 $L_{\alpha\beta}$ が担うことになる。

しかし、Onsagerの相反定理 $L_{\alpha\beta}=L_{\beta\alpha}$ で記述される Seebeck効果、Peltier効果 そして Thomson効果などの coupling現象と能動輸送のような coupling現象とは本質的に異なるように思える。後者のいわゆる熱力学カップリングの対象となる現象では、coupling過程と coupled過程とに対応する coupling系 Σ_{c1}と coupled系 Σ_{c2}とが存在している。例えば、化学反応とカップリングして能動輸送を生じている生体膜系にイオノフォアと呼ばれる脱カップリング剤を投与すると、化学反応と受動輸送とが別々に生じる。[5] すなわち、脱カップリングによって互いに独立な不可逆過程を生じる化学反応系とイオン輸送系とが現われる。これら二つの非平衡系のカップリングを可能にするエネルギー変換機械（能動輸送系では、プロトン-ATPase と呼ばれるタンパク質の集合体）とも呼べる機構を備えていることが熱力学カップリングのある系の特徴といえる。本論文ではこの特徴は、(5.5)式で仮定した係数 κ_{21} によって表されている。我々はすでに熱力学カップリングを自由エネルギーの有効仕事への変換として定義し、負の散逸関数に対応する自由エネルギーの増加の項を含む古典的な基本式を得ている。 しかし、そこでは coupled過程を進めるための因果関係にまでは言及しなかった。本稿では熱力学カップリングを非平衡熱力学的な枠組の中で定式化を試み、基本的な因果関係として(5.5)式を仮定したが、得られた形式は負の散逸関数を導入する従来の取り扱い[1,2,4] とは異なっている。但し、ここで展開した方法が従来の線形非平衡熱力学の中でどのように位置づけられるのかまだ明らかではない。これを明らかにすることは、生体エネルギー変換などへの応用の可能性を考えると重要なことであろう。

参考文献

1) S.G.Schultz: Basic principles of membrane transport, (Cambridge Univ.Press, 1980); [鈴木 他訳: 生体膜輸送の基礎, (東京化学同人, 1982)p.103].
2) I.Prigogine: Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, 3rd ed., (Interscience, New York, 1967)p.25.
3) ランダウ-リフシッツ著, 竹内 均 訳: 流体力学 1, (東京図書, 1981)p.71.
4) H.V.Westerhoff and K.van Dam: Thermodynamics and control of biological free-energy transduction, (Elsevier, Amsterdam, 1987)p.225.
5) D.G.Nicholls: Bioenergetics, (Academic Press, 1982); [西崎 友一郎 訳: 生体膜と生体エネルギー, (倍風館, 1984)].